




6)

Carbon-containing monolithic glasses prepared by a sol-gel process.

Patent Number:  EP0107943, B1
Publication date: 1984-05-09
Inventor(s): BANEY RONALD HOWARD; CHI FRANK KANG
Applicant(s): DOW CORNING (US)
Requested Patent:  JP59097550 ←
Application Number: EP19830306113 19831010
Priority Number(s): US19820437786 19821029
IPC Classification: C03C3/04; C03C3/22
EC Classification: C03C1/00D, C03C10/00B
Equivalents: DE3368403D, DE3381515D,  EP0170295, A3, B1, JP1661751C, JP3027495B
Cited patent(s): US3791808; US3927224

Abstract

What is disclosed is a method of preparing carbon-containing monolithic glassy ceramics from organosilses-quioxanes, metal oxides and metal alkoxides through pyrolysis of their gels. Also disclosed are certain gel compositions used in the method and the glassy ceramics.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

6)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—97550

⑤ Int. Cl.³

C 03 C 1/02
3/04
14/00

識別記号

庁内整理番号

6674—4G
6674—4G
6674—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月5日

発明の数 5
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ ゼル・ゲル法による炭素含有ガラスの製造法

① 特 願 昭58—202464

② 出 願 昭58(1983)10月28日

優先権主張 ③ 1982年10月29日 ④ 米国(US)
⑤ 437786

⑥ 発 明 者 ロナルド・ハワード・パニイ
アメリカ合衆国ミシガン州ミツ
ドランド・ランターン・レーン
5704

⑦ 発 明 者 フランク・カング・チ
アメリカ合衆国ミシガン州ミツ
ドランド・チエスターフィール
ド・コート200

⑧ 出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレー
ション
アメリカ合衆国ミシガン州ミツ
ドランド(番地なし)

⑨ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

ゾル・ゲル法による炭素含有ガラスの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 単位式 $RSiO_{3/2}$ [式中 R は
(a) $CH_2=CH-$; (b) $CH_2=$
 $CHCH_2-$; (c) C_6H_5- ; (d) 1~4
個の炭素原子をもつアルキル基; (e) 置換一価
有機基; 及び (f) 上記 (a)、(b)、(c)、
(d) 及び (e) の混合物から本質的になる群か
ら選択される。] を有するオルガノシルセスキオ
キサンゾルから得られたゲル、

(B) 上記 (A) のオルガノシルセスキ
オキサンのゾルと; (i) SiO_2 、(ii)
 Al_2O_3 、(iii) ZrO_2 、(iv) TiO_2 、
(v) SnO_2 、(vi) $ZrSiO_4$ 、(vii)
 B_2O_3 、(viii) La_2O_3 及び (ix)
 Sb_2O_5 から本質的になる群から選択されたコ
ロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の
混合物との混合物から得られたゲル、

(C) 上記 (A) のオルガノシルセスキ
オキサンのゾルと; 一般式 $M(OR')_x$ (式中
M は水の存在下に加水分解し、重合する金属アル
コキシドの金属、R' は 1~4 個の炭素原子を有
するアルキル基、x は金属イオンの原子価に等し
い数) を有する金属アルコキシド又は金属アルコ
キシドの混合物; との混合物から得られたゲル、
から本質的になる群から選択された安定なゲルか
らなる生成物を、乾燥し、不活性雰囲気又は真空
中で、一体的ガラス状セラミツクが得られる迄熱
分解することからなる一体的ガラス状セラミツク
の製造法。

(2) (I) (A) 単位式 $RSiO_{3/2}$ [式中 R
は (a) $CH_2=CH-$; (b) $CH_2=$
 $CHCH_2-$; (c) C_6H_5- ; (d) 1~4
個の炭素原子数を有するアルキル基; (e) 置換
一価有機基; 及び (f) 上記 (a)、(b)、
(c)、(d) 及び (e) の混合物; からなる群
から選択される] を有するオルガノシルセスキオ
キサンのゾル、

特開昭59-97550(2)

(B) 上記(A)のオルガノシルセスキオキサンゾルのゾルと；(i) SiO_2 、(ii) Al_2O_3 、(iii) ZrO_2 、(iv) TiO_2 、(v) SnO_2 、(vi) ZrSiO_4 、(vii) B_2O_3 、(viii) La_2O_3 及び (ix) Sb_2O_5 から本質的になる群から選択されたコロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の混合物；との混合物、

(C) 上記(A)のオルガノシルセスキオキサンゾルのゾルと；一般式 $\text{M}(\text{OR}')_x$ (式中、Mは水の存在下で加水分解し、重合する金属アルコキシドの金属、R'は1～4個炭素原子を有するアルキル基、xは金属イオンの原子価に等しい値である)を有する金属アルコキシド又は金属アルコキシドの混合物；との混合物、から本質的になる群から選択されたゾルで固体基材を被覆し、

(II) ゾルがその固体基材上にある間にゲル化し、

(III) ゲルを乾燥して揮発性物質を除去

(v) SnO_2 、(vi) ZrSiO_4 、(vii) B_2O_3 、(viii) La_2O_3 及び (ix) Sb_2O_5 から本質的になる群から選択されたコロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の混合物；との混合物から得られたゲル、

(C) 上記(A)のオルガノシルセスキオキサンのゾルと；一般式 $\text{M}(\text{OR}')_x$ (式中、Mは水の存在下に加水分解、重合する金属アルコキシドの金属、R'は1～4個の炭素原子を有するアルキル基、xは金属イオンの原子価に等しい値)を有する金属アルコキシド又は金属アルコキシドの混合物；との混合物から得られたゲル、

から本質的になる群から得られた安定なゲルで固体の基材を被覆し、

(II) ゲルを乾燥して揮発性物質を除去し、

(III) ゲルを熱処理して一腐高沸点の揮発性物質を除去し、

(IV) 乾燥し、熱処理したゲルを500

し、

(IV) ゲルを熱処理して一腐高沸点の揮発性物質を除去し、

(V) 乾燥し、熱処理したゲルを、500℃～1500℃の温度で不活性雰囲気又は真空中、一体的ガラス状セラミツク被覆基材が得られる迄熱分解する、

ことからなる固体基材上に一体的ガラス状セラミツク被覆を形成する方法。

(3) (I) (A) 単位式 $\text{RSiO}_{3/2}$ [式中、Rは(a) $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ；(b) $\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ ；(c) C_6H_5- ；(d) 1～4個の炭素原子を有するアルキル基；(e) 置換一価有機基；及び(f) 上記(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)の混合物；から本質的になる群から選択される]を有するオルガノシルセスキオキサンのゾルから得られたゲル、

(B) 上記(A)のオルガノシルセスキオキサンのゾルと；(i) SiO_2 、(ii) Al_2O_3 、(iii) ZrO_2 、(iv) TiO_2 、

500℃～1500℃の温度で不活性雰囲気又は真空中で一体的ガラス状セラミツク被覆基材が得られる迄熱分解する。

ことからなる固体基材上にガラス状セラミツク被覆を形成する方法。

(4) 式、 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ (式中、Rは1～3個の炭素原子を有するアルキル基又はフェニル基又はそれらの混合物からなる群から選択される)を有するシラノールの部分的縮合物の水・アルコール溶液中に、コロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の混合物を分散させた分散物からなる材料の組成物で、然も25～60重量%の固形物を含み、その固形物は1～70重量%のコロイド状酸化物又はその混合物と、30～99重量%の前記部分的縮合物とからなり、該金属酸化物が、(i) ZrO_2 、(ii) SnO_2 、(iii) ZrSiO_4 、(iv) B_2O_3 及び (v) La_2O_3 から本質的になる群から選択されたものである組成物。

(5) (A) 単位式、 $\text{RSiO}_{3/2}$ [式中、Rは

特開昭59-97550(3)

(a) $\text{CH}_2=\text{CH}-$; (b) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$; (c) C_6H_5- ; (d) 1~4個の炭素原子を有するアルキル基; (e) 置換一価有機基; 及び(f) 上記(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)の混合物; から本質的になる群から選択される}を有するオルガノシルセスキオキサンソルのゾルから得られた安定なゲルと、

(B) (i) SiO_2 、(ii) Al_2O_3 、(iii) ZrO_2 、(iv) TiO_2 、(v) SnO_2 、(vi) ZrSiO_4 、(vii) B_2O_3 、(viii) La_2O_3 及び (ix) Sb_2O_5 から本質的になる群から選択されたコロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の混合物、

(C) 一般式 $\text{M}(\text{OR}^m)_y$ (式中、Mは水の存在下で加水分解し、重合する金属アルコキシドの金属、 R^m は1~4個の炭素原子を有するアルキル基、yは金属イオンの原子価に等しい値)を有する金属アルコキシド又は金属アルコキシドの混合物、

碎し、2000℃迄の温度で溶融して混合することによりガラス物質へ配合する。この方法は面倒なばかりでなく、最終製品中に物理的弱さを残すような製品中の不均質部を生ずる異なつた層をもつ生成物をもたらす。

亦、溶融法が非効率的であるため、非常に高い温度がガラスをセラミツク化するのに用いられるように、或る適用法しか利用できず、用いることができる基材の種類が限定される。更にその方法は膨大な量のエネルギーを消費する。

ガラスを得るための慣習的溶融法は、重要な特徴として低温でガラスを得ることができるガラス製造法によつて一部置き換えられてきている。1970年代の中頃には、この新しい方法にいくつかの研究が含まれるようになり、現在ゾル・ゲル法と呼ばれている。それらの研究によれば利点は何重にもなっている。例えばその新しい方法は、前駆物質が液体で、混合せが固体ではなく液体を用いることにより一層促進されるため、均質な生成物を与えることである。亦、ゾル・ゲル法は低

からなる混合物よりなる生成物を乾燥し、不活性雰囲気又は真空中で、一体的ガラス状セラミツクが得られる迄熱分解することからなる、一体的ガラス状セラミツクの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はオルガノシルセスキオキサン、金属酸化物及び金属アルコキシドからそれらのゲルの熱分解により炭素を含有する一体的なガラス状セラミツクを製造する方法に関する。亦、本発明は、その方法及びガラス状セラミツクに用いられる或る種のゲル組成物に関する。

無機酸化物は、今日用いられている最新工業製品の多くの比較的重要な成分である。それらは特にセラミツク及びガラス工業で重要であり、長い間多くの変つた用途のための研究が行われてきている。

典型的にはガラス又はセラミツクを作るために無機酸化物を混合するのに固体溶融法が用いられている。例えば多くの用途に対し、ほとんどの場合二酸化珪素を主成分とする酸化物を微粒子へ粉

温操作でゲルを得ることを可能にし、そのためのコストの節約とそれら材料の取扱いの面倒さの軽減をもたらす。新しいゾル・ゲル法は、亦、ゾルの製造へ送られる出発材料を蒸留することを可能にするため、一層純度の高いガラス状生成物を製造できるようになる。

ゾル・ゲル法で達成できることを定義する試みが、1972年8月1日公告のブレント・ヨルダス(Bulent Yoldas)による米国特許第3,681,113号に記載されている。ヨルダスによる一方の米国特許が、

第3,816,163号として1974年6月11日公告されている。ヨルダスは、彼が四官能性シランから調整した加水分解し、部分的に縮合したシリコン重合体のゲル無含有溶液を用いることを述べている。そのような材料は炭素を含まないものであり、多孔性耐火性煉瓦を処理するのに用いられている。之等の材料はゾルでもなく、ゲルでもないが、ゾル及びゲルがヨルダス及び他の人々によつて最終的に作られる前駆物質である。

その記載で重要なことは、液体を通つて有用な金属酸化物へ行く経路があることが示されていることである。それら金属酸化物は、ゾル段階では取扱いにくい固形物をもたらす。

この開示に続いて、1976年3月2日公告の米国特許第3,941,719号で、ヨルダスは加熱によつて α アルミナへ変換することができる安定なアルミナゾル・ゲルの製造について述べている。ヨルダスによるそれに付随した特許が、米国特許第3,944,658号として1976年3月16日に公告されている。そのすぐ後で、三人の日本の研究者がゾル及びゲルの製造中及びゲルからガラスへの変化中、ゾル及びゲルで何が起きるかについて詳細な報告をしている：ヤマネ (Yamane) アソ (Aso) 及びサカイノ (Sakaino) による Journal of Materials Science, 13, 865-870 (1978), 及び Journal of Materials Science, 14, 607-611 (1979)。

1980年及び1981年は、ゾル・ゲル法を

1972年2月8日公告の米国特許第3,640,093号で、部分的に加水分解された珪素アルコキシドと、金属アルコキシド及び(又は)金属塩とを組み合わせて、透明なゲルに変えることができる透明な有機溶剤溶液を形成することを述べ、米国特許第3,811,918号で、レベルは部分に加水分解した珪素アルコキシド、金属アルコキシド及び金属化合物を組み合わせて透明な有機溶剤溶液を形成し、それを次にガラス被覆に変えることを記述している。レベルの両方の特許は、 SiX_nY_{4-n} (Xは水素、フェニル又は1~6個の炭素原子をもつアルキルである)として炭素含有珪素アルコキシドを開始しているが、それら材料と他の金属酸化物の水性コロイド溶液は記載しておらず、これら組成物を不活性雰囲気中或いは真空中で最終的に焼成することも述べていないことに注意すべきである。レベルは部分的に加水分解された珪素アルコキシドを得、それを更に金属アルコキシドと反応させて金属シロキサンを形成し、それを最後に空気中で焼成して粒状

特開昭59-97550(4)

多くの研究者が研究した点で非常に多くの多い年であつた。ヨルダスの1980年9月30日公告の米国特許第4,225,635号には、ガラス質シリカ基材を被覆するための珪素アルコキシド/シリコン アルコキシド ゾル・ゲルを製造し使用することが記載されており、二人の日本の研究者、カミヤ (Kamiya) 及びサツカ (Sakka) による Journal of Materials Science 15, (1980), Letters 2937-2939には、金属酸化物から出発して TiO_2/SiO_2 ガラスを製造することが記載されている。ヨルダスは Ceramic Bulletin, 59, No.4, 479-483 (1980)に、珪素テトラエトキシド及びアルミニウム s-ブトキシドを用いてゾル・ゲル法により一体的材料を形成することを記載している。上記カミヤ、サツカその他による論文には、珪素アルコキシド及び他の金属アルコキシドのゾル・ゲルからガラスフィルムを製造することが記載されている。

最後に組成物に関し、レベル (Leven) は

酸化物生成物を与える注意深い段階的方法を示している。レベルの材料は本発明の組成物とは違つて非水性溶媒を用いた溶液であることに特に注意すべきである。

レベルの特許のどちらにも、炭素が直接珪素原子に結合した炭素含有珪素アルコキシドを取り扱った例は示されていない。この形で炭素を含ませることは分子をかなり変化させ、この変化は全く新しい生成物を与えることになる。ゲルの熱分解を空気中ではなく不活性雰囲気中で遂行する事実も亦、異なつた性質を有する異なつた生成物に導く。

発明者はここで自分達の発明として、ゲルを不活性雰囲気中熱分解することにより製造される炭素含有一体的ガラスを記述する。之等のゲルは、コロイド状金属酸化物又は金属アルコキシドと一緒にした炭素含有珪素アルコキシドを加水分解することによつて製造された溶液又はゾルから製造される。この発明で有用な溶液又はゾル組成物の或るものは、それ自体新規な組成物である。本発明で言う「炭素含有」ということの意味は、炭素

が分子中の珪素に直接結合していることである。

本発明の目的にとつて、用語「ゾル」及び「溶液」とは、溶液とゾルは物理的特性が異なっている点を認識した上で、互に交換できるものとして用いられるであろう。もし組成物がゾルであるのが又は溶液であるのかを知る必要があるのならば、その液状組成物を次の簡単な試験にかけることによつてそれを容易に決定できる。即ちその組成物の入ったガラス容器を視線と強い光源との間の間に置く。もしその組成物が背味がかつた色合いを示すと、それは真のゾルである。之はチンダル(Tyndall)効果として知られている。もしその組成物が透明ならば、それは真の溶液である。

本発明の一つの態様は、次の群、即ち、

(A) 単位式 $R\text{SiO}_{3/2}$ [式中Rは(a) $\text{CH}_2 = \text{CH} -$; (b) $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -$; (c) $\text{C}_6\text{H}_5 -$; (d) 1~4個の炭素原子を有するアルキル基; (e) 置換一価有機基及び (f) 上記(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)の混合物から本質的になる群から選択され

とからなる一体的ガラス状セラミツクの製造方法にある。

この方法は一般的態様として、或る有機珪素アルコキシドを単独で加水分解するか、又はコロイド状金属酸化物又は金属アルコキシドの存在下で一括に加水分解し、その加水分解物からゾルを形成し、そのゾルからゲルを調節した条件で形成し、最後にゲルを高温で不活性雰囲気中又は真空中で熱分解し、ガラス又はセラミツクを形成することから構成されている。

この方法で形成されたガラス又はセラミツクは、本質的に一体的である。一体的とはそれらが異なる部分のない一つの塊まりとしての全体を構成していることを意味する。一体的なものを構成している分子は、出発材料の種類は形態に依る。そのような種類の出発材料の一つは、一般式 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ をもつアルコキシランから加水分解によつて得られたオルガノシルセスキオキサン、即ち組成物(A)である。例えば $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ は、加水分解して

特開昭59-97550(5)
る]を有するオルガノシルセスキオキサンのゾルから得られたゲル、

(B) 上記(A)のオルガノシルセスキオキサンのゾルと; (i) SiO_2 、(ii) Al_2O_3 、(iii) ZrO_2 、(iv) TiO_2 、(v) SnO_2 、(vi) ZrSiO_4 、(vii) B_2O_3 、(viii) La_2O_3 及び (ix) Sb_2O_5 から本質的になる群から選択されたコロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の混合物; との混合物から得られたゲル、

(C) 上記(A)のオルガノシルセスキオキサンのゾルと; 一般式 $\text{M}(\text{OR}')_x$ (式中、Mは水の存在下で加水分解及び重合する金属アルコキシドの金属、R'は1~4個の炭素原子を有するアルキル基、xは金属イオンの原子価に等しい値)を有する金属アルコキシド又は金属アルコキシド; との混合物から得られたゲル、

から本質的になる群から選択された安定なゲルからなる生成物を、不活性雰囲気中又は真空中で一体的ガラスセラミツクが得られる迄熱分解するこ

$\text{RSiO}_{3/2}$ を与え、副生成物としてメタノールを与える。加水分解物 $\text{RSiO}_{3/2}$ を、次に熱を利用するか又は利用せずに、熟成(aging)にかけ、低分子崩又は短鎖の重合体を与え、それは溶解したままの状態になる。それはゾルを形成してもよい。

斯様に、本発明の目的にとつて、Rは $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ 基; $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -$ 基; 1~4個の炭素原子をもつアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル及びブチル基; フェニル基; 例えば $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3 -$ 、
 $\text{CH}_2 - \text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 -$ 、

$\text{HS}(\text{CH}_2)_3 -$ 、 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3 -$ 、 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3 -$ 、等の如き置換一価有機基; から選択することができる。之等のR基は混ざつていてもよい。即ちRは例えば $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 及び $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ を与えるように選択することができる。このゾルを作ることができる多くの方法が存在する。例えば各アルコキシランを、別々に加水分解し、次いでそれ

特開昭59-97550(6)

ら加水分解物を互に一緒にするか、又は複数のアルコキシシランを適当な割合で一緒にし、そして加水分解してもよい。加水分解が完了した時、次に一緒にした材料を熱を用いて或は用いずに、熟成し、それらを反応させて共重合物質を形成させ、溶液又はゾルを形成する。

出発材料の第二の種類のもはコロイド状金属酸化物と、上記(A)に記載したオルガノシルセスキオキサンとの組み合わせから得られたゾルである。これは組成物(B)である。この組み合わせを行わせるのに多くの方法が存在する。例えばコロイド状金属酸化物とアルコキシシラン、例えばコロイド状シルカと $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を混合し、コロイド状金属酸化物中に存在する水がアルコキシシランを加水分解して $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ と副生成物のメタノールにする。熟成すると、コロイド状シリカと $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 加水分解物は反応して $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合を形成する。この組み合わせを達成する第二の方法では、アルコキシシランをあらかじめ加水分解し、次にこのあらかじめ加

水分解したものをコロイド状金属酸化物と一緒にし、次いでそれら材料を熟成してゾルを形成する。本発明内に入るやり方として、コロイド状金属酸化物の混合物を用いることができる。

出発材料の第三の種類のもは、金属アルコキシドと、上記組成物(A)に記載した出発材料からのオルガノシルセスキオキサンとの組み合わせから得られたゾルである。この組み合わせは上記組成物(C)である。この組み合わせを得るための多くの方法が存在する。オルガノシルセスキオキサンのための前駆物質であるアルコキシシランを、金属アルコキシドと一緒にし、一緒に加水分解してもよい。一緒に加水分解したものを、熱を用い、又は用いずに熟成し、ゾルを形成する。しかし第二のもつと精密な方法は、金属アルコキシドをそれ自体で加水分解し、次にそれらをアルコキシシラン前駆物質に添加する方法である。その時、金属アルコキシド加水分解物からの水がアルコキシシランを加水分解し、シルセスキオキサンを生じ、それら二つの材料が熟成中に反応して共重合体と

ゾルを形成する。この組成物のための第三の方法としては、各成分を別個に加水分解し、それら加水分解物を適当な割合で一緒にし、次にその組み合わせ物を、熟成してゾルを形成する。本発明内に入るものとして、複数の金属アルコキシドの混合物を用いることができる。

本発明の目的によつて、加水分解工程は出発材料の金属原子に付いたアルコキシ基当量に対し少なくとも1当量の水の存在下で行うべきである。しかし本発明の目的として、「金属」という言葉が用いられている時にはいつも、例えば珪素のような両性金属を含むものと解釈されるべきである。アルコキシ各1当量に対し1当量より多くの水が用いられると、ゾルは一瞬迅速に透明になり且つ透明のままになり、一瞬安定になるという点で、一瞬よいゾルを与える。更に加水分解には1当量だけの水が必要であるが、ゾルを形成させるためには、加水分解に必要な量より多い水がここでは必要になる。水が少なくとも2モルから100モル迄の量で用いられる場合には、加水分解でよい

結果が期待できる。アルコキシ基1個当り1当量より少ない水ではアルコキシ基の加水分解が不十分になり、ゾル従つて結局ゲルが残留アルコキシ基を含むようになり、或る用途のための配合物としては有害であることが判明している。金属原子上のアルコキシ1当量当り、水が200当量より多くなつても、ガラスセラミツクに重要な改善が得られるようには見えない。

加水分解を行うために、溶媒が役に立つことが判明している。本発明では最もよい溶媒は水混和性溶媒であることが見出されている。ここでは水混和性アルコール又は水混和性アルコールの混合物を用いるのが好ましい。特に、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノールの如きアルコール及びエチレングリコールモノメチルエーテルの如き低分子鎖エーテルアルコールが適当である。時々、トルエンの如き少量の非水混和性溶媒を用いることは必要である。

これらの反応は塩基性pHで行うことができる

特開昭59-97550(7)

が、加水分解反応は一般にゾルの安定性を維持するために、酸性 pH を用いることが必要である。従つて本発明の目的にとつて、有機又は無機の酸を加水分解媒体に添加することが好ましい。本発明にとつて酢酸又は塩酸を添加するのが好ましい。加水分解される特定の組成物に依り、pH は 1.5 以下の低さであるのがよいが、6 に近い pH で或る加水分解反応を行わせることも適している。例えば、組成物 (A) の加水分解は、7 より小さい pH で行わせることができる。もし pH が 6 以下であると、加水分解は一層安定になり従つてこの加水分解は 6 より小さい pH で行うのが好ましい。一方組成物 (C) では、要求される加水分解 pH は 3、好ましくは pH は 3 より低くあるべきである。加水分解混合物の pH を上げていくとゲル化をもたらす。例えばもし加水分解を pH 3 で行くと、そのゾルは pH 5 で放置しておくくと約 30 日間でゲルになる。もし pH ~~3.5~~^{8.5} で放置しておくくと約 1 時間でゲルになる。明らかに pH を 10 へ上昇させると、ほとんど直ちにゲル

化を惹き起す。ここでの加水分解に関する詳細な手順は、実施例中に見出すことができる。

本発明で有用なアルコキシシランは、シランのメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアロポキシシラン、メチルトリアブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアロポキシシラン及びフェニルトリアブトキシシランである。

本発明で有用なコロイド状金属酸化物は、オルガノシルセスキオキサンと一緒にすることができる充分な長い間安定であるコロイド状金属酸化物である。本発明に含まれるそのような金属酸化物は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrSiO_4 、 B_2O_3 、 La_2O_3 及び Sb_2O_5 である。本発明にとつて好ましいのは SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrSiO_4 及び B_2O_3 である。最も好ましいのは SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrSiO_4 及び ZrO_2 である。後者の三つの

材料は、米国マリチューセッツ州アシユランドのナイアコル社 (Nyacol Inc.) からゾル状で購入することができ、シリカは米国イリノイ州オークブルツクのナルコ・ケミカル社 (Nalco Chemical Co.) から購入することができる。之等コロイド状ゾルのいくらかは、ゾル状で酸性であり、従つて加水分解中本発明に関連して用いられた時、加水分解に酸を更に添加する必要はない。之等のコロイド状ゾルも、種々の方法で製造することができる。例えば、5~150 ミリミクロンの範囲の粒径をもつチタニアゾルは、四塩化チタンの酸性加水分解、水和 TiO_2 の酒石酸による解離、アンモニア洗浄 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ の塩酸による解離によつて製造することができる。ワイザー (Weiser) による「無機コロイド化学 (Inorganic Colloidal Chemistry)」第 2 巻、(1935) 第 281 頁参照。本発明の目的にとつて、ゾル中に汚染物が入るのを防ぐため、金属のアルキルオルトエステルを 1~3 の範囲の酸性 pH で、水混和性溶媒の存在下で加水分解す

ることが好ましい。この場合コロイドは 0.1~10 重量% の値で分散物中に存在する。

本発明で有用な金属アルコキシドは、種々の用途に用いられるよく知られた化合物である。それらは一般式 $\text{M}(\text{OR}')_x$ (式中、M は水の存在下で加水分解し、重合する金属アルコキシドの金属である) で表わされる。R' は 1~4 個の炭素原子を有するアルキル基で x は金属イオンの原子価に等しい値である。従つて本発明の範囲内に入るものとして、 $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR}')_3$ 、 $\text{Y}(\text{OR}')_3$ 及び $\text{Sn}(\text{OR}')_4$ の如き金属アルコキシドが用いられる。特に R' はメチル、エチル、プロピル或はブチル基でよい。本発明にとつて好ましいのは、アロポキシ又はブトキシ材料である。最も好ましいのは $\text{Ti}(\text{イソプロポキシ})_4$ 、 $\text{Al}(\text{イソプロポキシ})_3$ 、 $\text{Al}(\text{s-ブトキシ})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{n-ブトキシ})_4$ 及び $\text{Zr}(\text{n-アロポキシ})_4$ である。

本発明のゾルは先ず上記出発材料から製造される。ゾルはそれらの特定の組成に依り、一般に透明又は半透明である。本発明で用いるために、ゾルは或る条件下で強制的にゲルにする。それらゲルは、ゲル化された時均質である。「ゾルを或る条件下で強制的にゲルにする」とはゾルを pH を増大することによつてゲルに進行させることを意味するゲル化を押し進めるのに必要な pH 増大はゲル化される組成に依る。例えば上で示したように、組成物 (C) 型の材料は 3 より小さい pH で加水分解されゾルを形成する。一般に 3 又はそれよりわずかに高い pH では数時間でそのゾルはゲルになる。時には組成物 (C) 型のゾルのゲル化は、希薄 NaOH 又は水酸化アンモニウムの溶液を用いて pH をわずかに上昇させることにより促進することができる。之に対して組成物 (A) 型のゾルをゲル化するためには、それらを、pH を 7~7.5 へ上昇させるのに充分な塩基を用いて処理しなければならない。

ゾルはゲルになるのに、どこでも数時間~数日

の如き質に不活性のガスが用いられることを意味する。「上昇した温度」とは、500℃~1500℃を意味する。好ましいのは700℃~1200℃の温度である。ゲルの裂け及び破損を防ぐため、上昇した温度へゲルをゆつくり加熱するのが最もよい。典型的には通常半透明のゲルは温度が上昇するにつれて色が複色に変わり始める。上昇した温度では、短時間後ゲルは通常黒色に変る。熱分解工程の最も良いやり方は、一層高沸点の揮発物の大部分がなくなる迄、ゆつくりした段階的にゲルを加熱することである。例えばほとんどの物品に対する温度は約300℃に上昇させ、その加熱を約600℃の温度に到達する迄続けるのがよく、次にその温度をむしろ早く最終焼成温度へ上昇させることができる。達成する必要がある効果は、物品中の揮発物の大部分を除去することである。ほとんどの物品に対しては、之は約300℃の加熱範囲を超えると起き、この方法のゾル・ゲルから製造された大部分の物品についてはこの範囲は300℃~600℃である。与え

特開昭59-97550(8)

を必要とする。一度びゲル化すると、それらゲルは熱分解する前に乾燥させなければならない。ゾルは穏やかな熱を加えて乾燥するように、室温で乾燥させる。ゲルは余り早く乾燥しないように注意しなければならない。なぜなら急速に乾燥すると亀裂や破損を生ずるからである。

ゲル化後少しして、ゲルは溶媒及び水を失なつて収縮し始める。乾燥中揮発分の損失の調節は重要である。揮発分の蒸発速度は、できるだけ早く乾燥状態に達するように調節すべきであるが、ゲルが裂けたり破損したりする程早くてはならない。ゲルが取扱い可能な乾燥段階になつた時、それらは60~250℃で熱処理して残留溶媒及び水を除去することができる。この点でのゲルはわずかに半透明で、取扱い易い。

次にゲルを熱分解することができる。「熱分解される」とは、ゲルが不活性雰囲気中又は真空中で、それらをガラス又はセラミックスへ変換する上昇した温度へ加熱されることを意味する。「不活性雰囲気」とは、例えばアルゴン或はヘリウム

られたゾル・ゲル配合物のための範囲を確立するために、揮発物の大部分が除去される温度範囲を決定するための熱重量分析をその材料について行うことができる。揮発物を除去するためにこれ等の材料を加熱するのに必要な時間及び一体的ガラスへ熱分解するのに必要な全時間は、熱分解すべき物品の大きさに大きく依存する。従つて加熱及び熱分解時間は、数時間から数日の範囲にすることができる。このようにして焼成したゲルは硬く、無定形で、非常に強い。この点でそれらの機械的、熱的及び電気的性質は、溶融石英のそれらと同じであり、之等材料の耐酸化性は、熱分解後、1000℃~1250℃の如き上昇した温度で極めて良好である。

この方法は次のような利点を有する。粉末ではなく分子が、ゲル形成及び熱分解前に混合されているので、分子的均一性を得ることができる。出発材料を純粋にすることができるので、ガラスとセラミックスの純度を高くすることができる。繊維等を含め、目的物及び室温で形成することができる

る。一般にセラミツク及びガラスを得るために一層低い熱分解温度を用いることができる。

之等の材料及びこの方法は、高温絶縁体、高強度ガラス、複合体、強誘電体材料及び該廃棄物包装等の用途を見出すことができる。

次の実施例は本発明を例示するのに役立つが、特許請求の範囲に記載したこと以外に本発明を限定するものと見做さるべきものではない。

ゲルの焼成は、リンドバーク (Lindeberg) 三城管状炉或はアストロ (Astro) 黒鉛抵抗炉中で、アルゴン或はヘリウムを用いて行われた。全ての % は特に別に記載しない限り重量に基く。

実施例 1

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 1 モル (136 g) を水 6 モル (108 g) とメタノール 95 g を攪拌しながら丸底ガラスフラスコ中で混合した。溶液の pH は飽和水酸化アンモニウム水溶液を希釈したもの (1 重量 %) を用いて 3.24 ~ 7.49 に調節した。溶液を次にいくつかの 1 オンスガラスびんに注入した。透明な白色のゲルが

は米国ナルコ・ケミカル社によつて製造されたナルコアグ (Nalcoag) 1034A で、約 20 ミリミクロンの粒径の SiO_2 を 34 重量 % 含み、約 3.2 の pH をもっていた。迅速に攪拌し、均質な相を得、発熱が観察された。室温に冷却した後、コロイド分散物を三つの部分に分けた。各部分の pH を、1.0 重量 % 飽和 NH_3 水溶液を用いて 6.0、7.0 及び 7.5 に夫々調節した。pH = 6.0、7.0 及び 7.5 のコロイド分散物は、夫々 40 時間、16 時間及び 10 時間より短い時間でゲル化した。pH = 7.5 の試料では一層早くゲル収縮が観察された。

pH = 7.0、試料 A、及び pH = 7.5、試料 B のゲル試料は、実施例 1 に記載の方法に従い室温で乾燥するか又は空気乾燥した。空気で約 2 週間乾燥した後、ゲル試料は 60℃ で少なくとも 24 時間熱処理し、次いで 150℃ で更に 24 時間熱処理した。pH = 7.5 のコロイド分散物から作ったゲルは、pH = 7.0 のものよりもはるかに早く熱応力のため破損した。加熱したゲルは

特開昭59-97550(9)

各ビン中に 3 日間で形成された。ゲル化してから約 24 時後、ゲルの収縮が起り、ゲルからいくらかのメタノールが分離した。その時、ビンの蓋をアルミニウム箔で置き換え、多数の孔をその箔にあけてゲルの乾燥を調節した。約 3 週間後、乾燥工程の 90 % が行われた。次にゲルを 60℃ で 24 時間加熱し、150℃ で更に 24 時間加熱した。乾燥ゲルは不活性ガス、アルゴンの存在下で 1200℃ にゆつくり焼成した。1200℃ に焼成した後、材料は黒色で、1.6 g/cc、0.65 cm 及び 0.95 cm の密度、高さ及び直径を夫々もつていた。焼成したゲルの重量損失、体積収縮率及び線収縮は、夫々 36 %、70 % 及び 32 % であった。Si、C 及び酸素の分析により、焼成した乾燥ゲルは実験式が $\text{SiO}_{1.5}\text{O}_{0.5}$ であった。

実施例 2

コロイド分散物を、136 g のメチルトリメトキシシランを 164 g のコロイドシリカ分散物を添加することにより調製した。このコロイドシリ

白色半透明で、脆く、堅いものであった。最後に、加熱されたゲルをヘリウムの存在下で 1200℃ に焼成した。焼成したゲルは黒色で、熔融石英より硬かった。それらはガラスに容易にひつき傷をつけることができた。それらの結果は表 I に見ることができる。

試料 B と同様な組成をもつ焼成ゲルについて比較試験 (ASTM-D-695) を行なつた。焼成ゲルのその片 (高さ × 直径 = 1.0 × 1.5 cm) の圧縮強度は 26,000 lb/in² であった。

実施例 3

実施例 2 に記載の方法に従い 7.5 の pH を夫もつコロイド分散物 (実施例 2 の試料 A) から 1200℃ に焼成したゲルを調製した。之等のゲルは高さ約 5 cm、径 0.7 cm の大きさをもつていた。之等の試料の焼成による重量損失は約 20 % であった。ASTM-D-790 を用いた三点曲げ強度試験を、之等試料の二つについて行なつた。結果は両方の試料について約 18,000 lb/in² であった。之等の試料の体積抵抗及び熱膨脹

係数は、夫々 $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 及び $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であることが見出された。

実施例 4

焼成ゲル生成物の炭素含有量を増大する試みとして、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ / コロイド SiO_2 ソルに $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を配合した。用いた $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の量を表 II に示す。

焼成前の乾燥ゲルの組成（重量%）及びアルゴン中で 1200°C へ焼成した後の重量損失を表 III に列挙する。

乾燥ゲル及び最終セラミツク材料を製造する方法は、実施例 1 及び 2 に記載のものと同一である。試料 D 及び F で作られたセラミツク材料は大きな一体的ガラスであり、試料 H は弱く、粉になり易かった。試料 C、E 及び G による未焼成乾燥ゲルは熱応力によつて壊れた。試料 D、F 及び H には、試料 C、E 及び G よりも多くの SiO_2 が存在していた。最終的に形成されたセラミツク材料は硬く、無定形で黒色であつた。

る。迅速に攪拌すると、均質な相が得られ、焼熱が観察された。室温に冷却後、コロイド分散物の pH は 1.0 重量% 飽和 NH_3 溶液を用いて 3.2~4.2 に調節した。コロイド分散物少量を小さなガラスびんに注入した。分散物は 15 時間より短い時間内でゲル化し、そのゲルを約 3 週間で乾燥した。68% Al_2O_3 と 32% の $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ を含む乾燥ゲルを、アルゴン雰囲気中で 1200°C に焼成した。焼成による重量損失は約 15% であつた。焼成ゲル（径 2.5 cm、厚さ 1 cm）は半透明（灰白色）で、非常に硬く、ガラスを容易に傷つけることができた。X 線回折は、焼成ゲル中に Al_2O_3 の小さな粒径の結晶子（ 100 \AA より小さい）が存在することを示していた。 $1200 \sim 1450^\circ\text{C}$ で更に 4 時間焼成すると、2% の重量損失を与え、形に見掛け上の変化を起さなかつた。試料中にムライトが存在することが、X 線回折像を調べることにより示された。

実施例 7

実施例 5

実施例 2 と同様なやり方で、

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ とナルコアグ 1034 A から、 $\text{SiO}_2 / \text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ の次の試料を、重量比を変えてつくつた。乾燥ゲルの組成と 1200°C に焼成した後の重量損失（%）を表 IV に列挙してある。

全体的に、 SiO_2 濃度が高くなる程、ゲルの収縮及び破損は低下することが見出された。しかしゲルの SiO_2 含有量が高くなるほど、乾燥に長い時間がかかる。 SiO_2 濃度が低くなると、ゲルの収縮及び破損が一層大きくなる。

実施例 6

この実施例では、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ の乾燥ゲルを調製した。20g のメチルトリメトキシシランと、105g の酸性コロイドアルミナー水和物を混合することによつてコロイド分散物を調製した。20.0 重量% の固形物を含むコロイドアルミナー水和物は米国マサチューセツツ州アシュランドのナイアコル社から売り出されている。

19.0 重量% 固形物を含み、酢酸イオンによつて安定化され、pH 3.8 の、ナイアコル社製ジルコニアゾル 66.8g を、66.7g のメチルトリメトキシシランと混合した。約 4.6 の pH をもつ混合コロイド分散物は 3 日でゲル化し、乾燥ゲルが約 3 週間で得られた。乾燥ゲルは 30% の ZrO_2 と 70% の $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ を含んでいた。アルゴンの存在下で 1200°C に焼成した後、乾燥ゲルはほぼ $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の大きさをもついくつかの小さな片に砕け、その最初の重量の 26% を失つた。焼成ゲルは黒色で硬かつた。多数の孔（径 1 mm）が焼成ゲルの表面に存在していた。一片の焼成ゲルを更に空気中で 1000°C で 4 時間加熱した。重量或は形に見掛けの変化は観察されなかつた。

実施例 8

3.3g の Al （イソプロトキシ） $_3$ を 5.10g の $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ と混合し、混合物を 15 分間攪つた。10.0g の蒸留水を、酢酸を用いて pH 3.0 に調節して添加し、得られた

特開昭59-97550(11)

溶液を60分間振った。溶液はミルク状の白色ゲルを形成し、それを空気乾燥し、次いで焼成する前に200℃に乾燥した。乾燥ゲルは65%の $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ と35%の Al_2O_3 を含んでいた。乾燥ゲルをアルゴン中で1200℃に焼成したが、暗灰色の破片であつた。焼成後の重量損失は約20%であつた。焼成材料のX線回折分析によると、それは無定形であることが分つた。

実施例9

この実施例では $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ をn-ブチルジルコネートと共に用いた。この試料は5.5gの $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ と2.5gの酢酸とを混合し、次いで3.9gのn-ブチルジルコネートを添加し、最後に5.8gの蒸留水を添加することによつてつくつた。透明で黄色の液体は8日間内でゲル化した。ゲルを空気乾燥し、次いで焼成する前に炉で100℃へ乾燥した。約68重量%の $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ と32重量%の ZrO_2 を含む乳白色固体乾燥ゲルをヘリウム中で1200℃に焼成し、チャコールブラック色の

粗い固体を得、それは焼成中その形態を維持した。焼成による重量損失は27%であつた。

実施例10

30gのTi(イソプロポキシ)₄、25gの酢酸及び25gの $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を混合し、次いで45.5gの酸性コロイド SiO_2 (ナルコアグ1034A)を添加することによりゲルをつくつた。一緒に加水分解したものは1日で乳白色ゲルを形成し、それを空気乾燥し、次いで炉で100℃へ乾燥した。乾燥ゲルは34.5mm×32.5mm×32.0mmの大きさを持ち、大略43%の SiO_2 、23%の TiO_2 及び34%の $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ を含んでいた。ヘリウム中で1200℃に焼成すると、乾燥したゲルはチャコールブラック色で非常に緻密になつた。焼成した乾燥ゲルは、その最初の重量の13重量%を失い、26.3mm×24.9mm×25.0mmの大きさをもつていた。焼成材料の密度は2.0g/ccであつた。

実施例11

30.4gの $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、23gの $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 及び、20重量%の固形物水性コロイドジルコニア100gを用いてジルコニア含有ゲルを作つた。混合物を攪拌し、10ccの酢酸を添加した。短時間後、その混合物は相容性があり、透明であつた。ゾルは容易にゲルになつた。

実施例12

次の成分を一緒にすることによりゾルを調製した： $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (25g)； $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (20g)；及び水30g。混合物は1/2時間振るとわずかに暖まり、最初いくらかの沈澱が観察されたが、攪拌で透明になつた。この混合物に5滴の酢酸を添加した。ゾルは透明であり、相容性があり、水-アルコール系ゾル中50/50重量比の $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ と $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ を表わしていた。このゾルは、そのゾルのpHを上昇させることにより容易にゲル化することができた。

表1

試料	pH	重量損失	密度(g/cc)	線収縮	体積収縮	高さ×直径(mm)	実験式
A	7.5	15%	1.8	22%	51%	3.6×1.5	$\text{SiO}_{2.0}\text{C}_{0.31}$
B	7.0	13%	1.9	20%	50%	3.9×1.5	$\text{SiO}_{1.9}\text{C}_{0.26}$

表 II

試料番号	$C_6H_5Si(OCH_3)_3$	$CH_3Si(OCH_3)_3$	コロイドシリカゾル
C	10g	90g	58g
D	10g	90g	116g
E	20g	80g	56g
F	20g	80g	112g
G	30g	70g	5.5g
H	30g	70g	109g

表 IV

試料番号	$CH_3SiO_{3/2}$ (%)	SiO ₂ (%)	重量損失 (%)
I	80	20	--
J	70	30	--
K	60	40	--
L	55	45	26
M	40	60	11
N	30	70	10
O	20	80	--
P	10	90	3

表 III

試料番号	$C_6H_5SiO_{3/2}$ (%)	$CH_3SiO_{3/2}$ (%)	SiO ₂ (%)	重量損失 (%)
C	9	63	28	12
D	7	49	44	10
E	18	55	27	10
F	14	44	42	10
G	27	48	25	10
H	21	38	41	10

特開昭59-97550(12)